微分方程式：時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$\boxed{H\Psi = E\Psi}$$

H ハミルトニアン（エネルギー演算子）

Ψ 波動関数（「状態」を表す関数）

$|\Psi|^2 d\mathbf{r}$ が状態（電子など）の確率密度を表す

１次元のシュレディンガー方程式

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right)\Psi(x)=E\Psi(x)}$$

波動方程式の形

$V(x)$ ポテンシャルエネルギー $\longrightarrow$ 任意の形

原子・分子、結晶、量子ドット、
量子井戸（デバイス）、、、

シュレディンガー方程式が解析的に解ける例は極めて少ない

微分方程式：シュレディンガー方程式

シューティング法による解法

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x)+\left[V(x)-E\right]\Psi(x)=0$$

$\Psi(x)$ の２階微分を含む

有限差分による解法

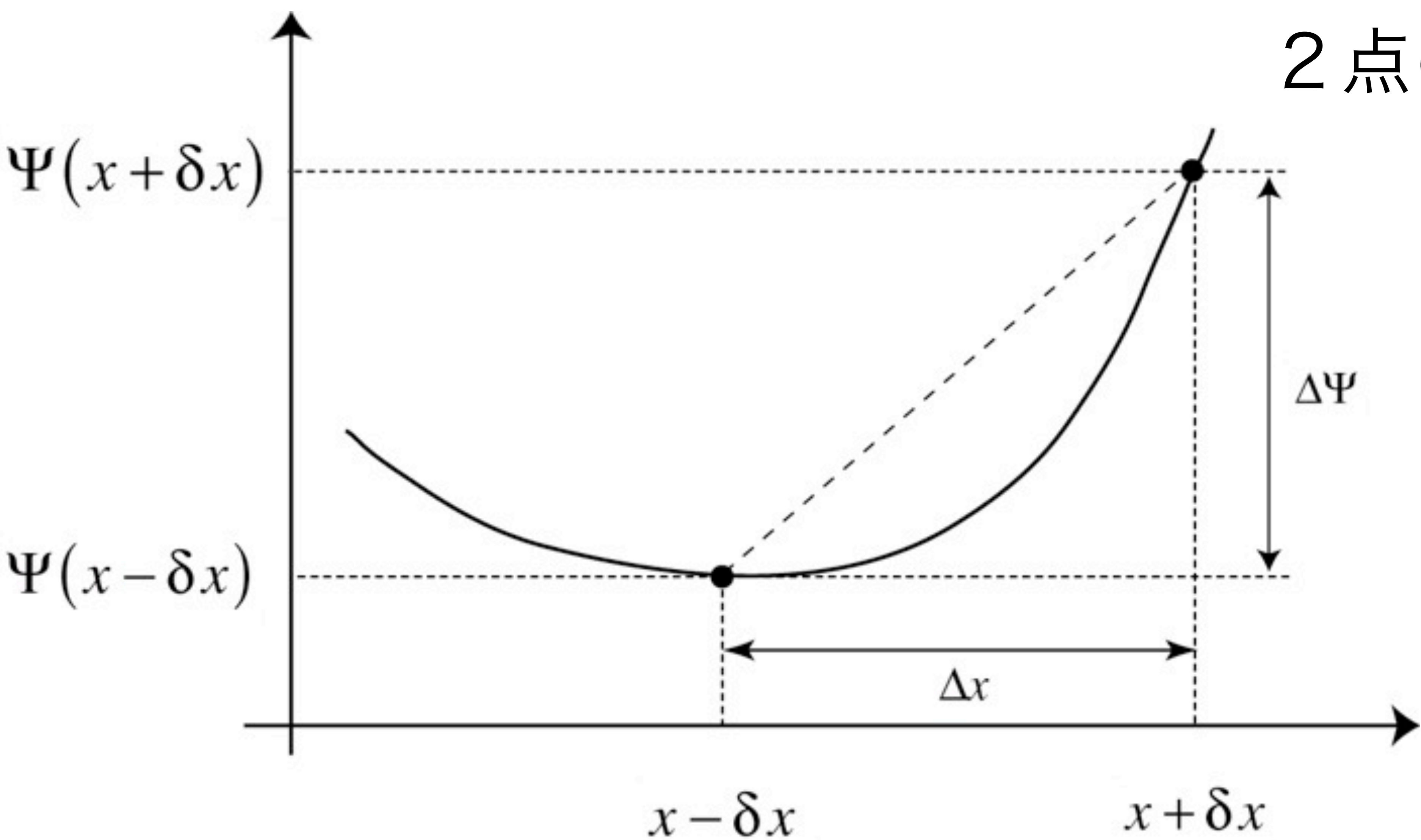
$$\frac{d\Psi}{dx}=\lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta\Psi}{\Delta x}$$

微分方程式：シュレディンガー方程式

有限差分による微分の表現

$$\frac{d\Psi}{dx} \simeq \frac{\Delta\Psi}{\Delta x} = \frac{\Psi\left(x+\delta x\right) - \Psi\left(x-\delta x\right)}{2\delta x} \equiv \Psi'$$

２点の値が必要



微分方程式：シュレディンガー方程式

有限差分による２階微分の表現

$$\frac{d\Psi'}{dx} \simeq \frac{\Psi'(x+\delta x) - \Psi'(x-\delta x)}{2\delta x}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) \simeq \frac{\left.\dfrac{d\Psi}{dx}\right|_{x+\delta x} - \left.\dfrac{d\Psi}{dx}\right|_{x-\delta x}}{2\delta x}$$

１階微分の表式を代入

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{\left\{\dfrac{\Psi(x+2\delta x) - \Psi(x)}{2\delta x}\right\} - \left\{\dfrac{\Psi(x) - \Psi(x-2\delta x)}{2\delta x}\right\}}{2\delta x}$$

$$\therefore \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \simeq \frac{\Psi(x+2\delta x) - 2\Psi(x) + \Psi(x-2\delta x)}{(2\delta x)^2}$$

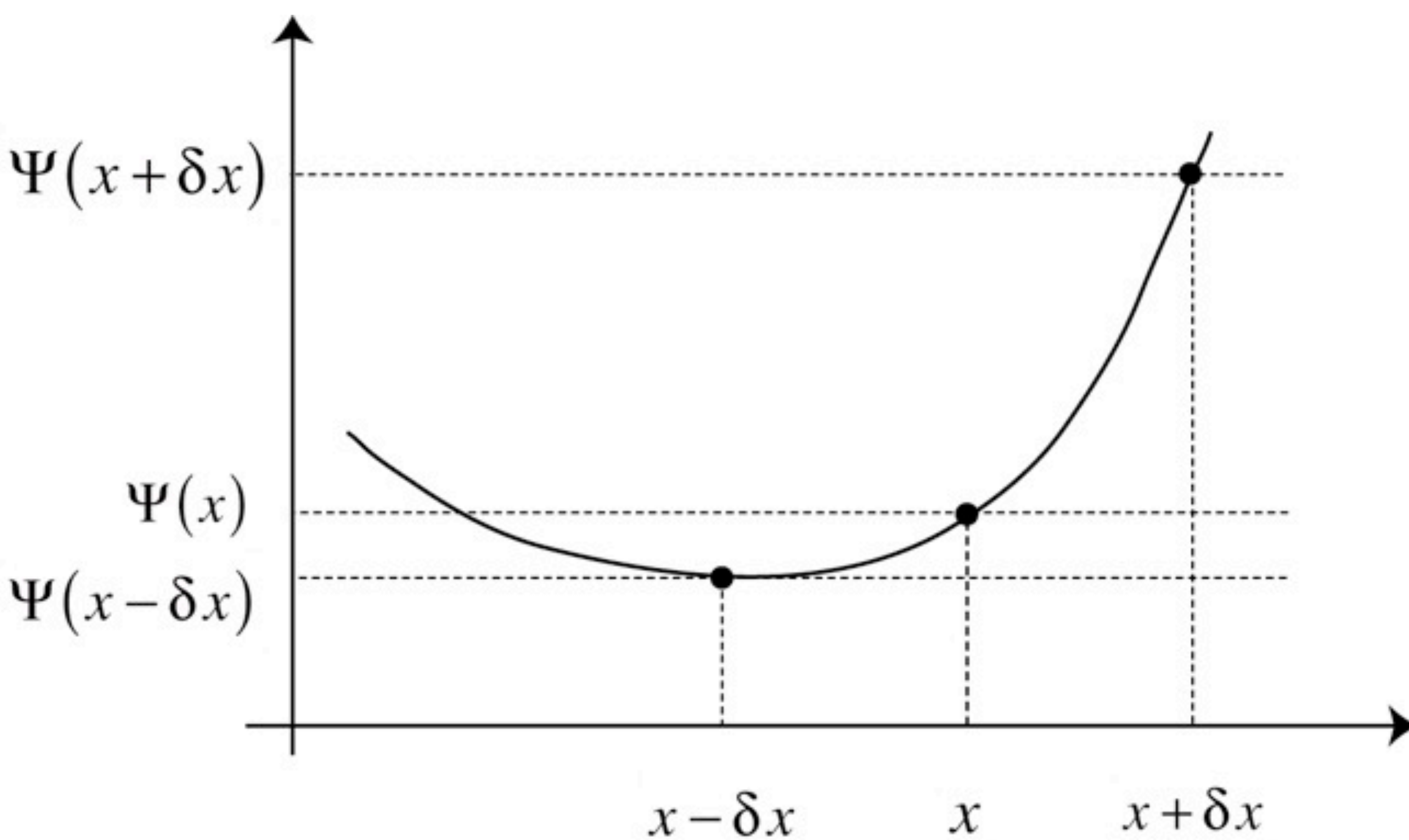
注意：最後の変形は（アルゴリズムを見やすくするために変形したが）
本当はしない方が良い（引き算誤差が増大！）

微分方程式：シュレディンガー方程式

有限差分による２階微分の表現

$2\delta x \longrightarrow \delta x$ と読み替える（書き直す）と

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \simeq \frac{\Psi(x+\delta x)-2\Psi(x)+\Psi(x-\delta x)}{(\delta x)^2}$$



２階微分

３点の値が必要

微分方程式：シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x)+\left[V(x)-E\right]\Psi(x)=0$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\Psi(x+\delta x)-2\Psi(x)+\Psi(x-\delta x)}{(\delta x)^2}\right]+\left[V(x)-E\right]\Psi(x)=0$$

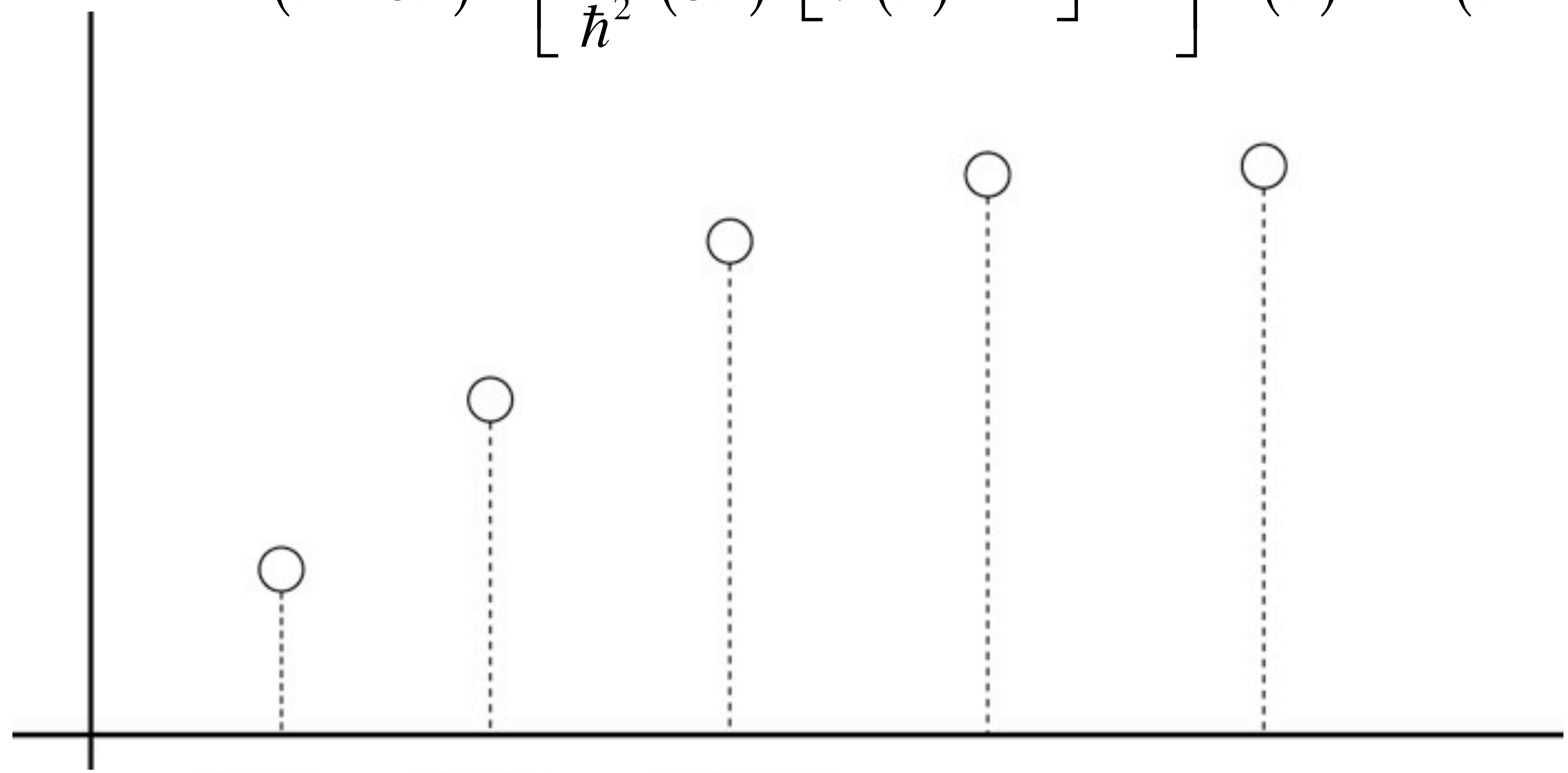
$$\Rightarrow \Psi(x+\delta x)-2\Psi(x)+\Psi(x-\delta x)=\frac{2m}{\hbar^2}(\delta x)^2\left[V(x)-E\right]\Psi(x)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Psi(x+\delta x)=\left[\frac{2m}{\hbar^2}(\delta x)^2\left[V(x)-E\right]+2\right]\Psi(x)-\Psi(x-\delta x)}$$

$\Psi(x-\delta x)$ と $\Psi(x)$ の値を使って $\Psi(x+\delta x)$ の値を求める式になっている

微分方程式：シュレディンガー方程式

$$\Psi(x+\delta x)=\left[\frac{2m}{\hbar^2}(\delta x)^2\left[V(x)-E\right]+2\right]\Psi(x)-\Psi(x-\delta x)$$



	given	given	unknown		
1回目	$\Psi^{(1)}(x-\delta x)$	$\Psi^{(1)}(x)$	$\Psi^{(1)}(x+\delta x)$		
		given	given	unknown	
2回目		$\Psi^{(2)}(x-\delta x)$	$\Psi^{(2)}(x)$	$\Psi^{(2)}(x+\delta x)$	
			given	given	unknown
3回目			$\Psi^{(3)}(x-\delta x)$	$\Psi^{(3)}(x)$	$\Psi^{(3)}(x+\delta x)$

「逐次的に」$\Psi(x)$ を求めてゆく

⇩

シューティング法

微分方程式：シュレディンガー方程式

束縛状態について解く

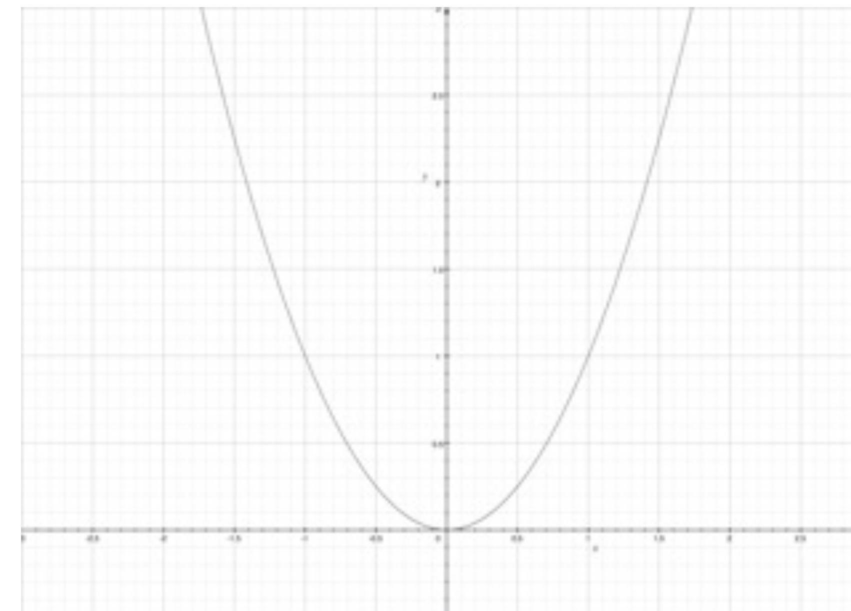
境界条件

固有状態（エネルギー＝E）に対して

$$\begin{cases} \Psi(x,E) \to 0 \\ \dfrac{\partial \Psi(x,E)}{\partial x} \to 0 \end{cases} \qquad \text{for} \quad x \to \pm\infty$$

微分方程式：シュレディンガー方程式

例：調和型ポテンシャル　$V = cx^2$



xに関して対称的

$$V(x) = V(-x)$$

波動関数

$$\Psi(x) = \Psi(-x)$$ symmetric (even parity)

$$\Psi(x) = -\Psi(-x)$$ anti-symmetric (odd parity)

解析解は知られている

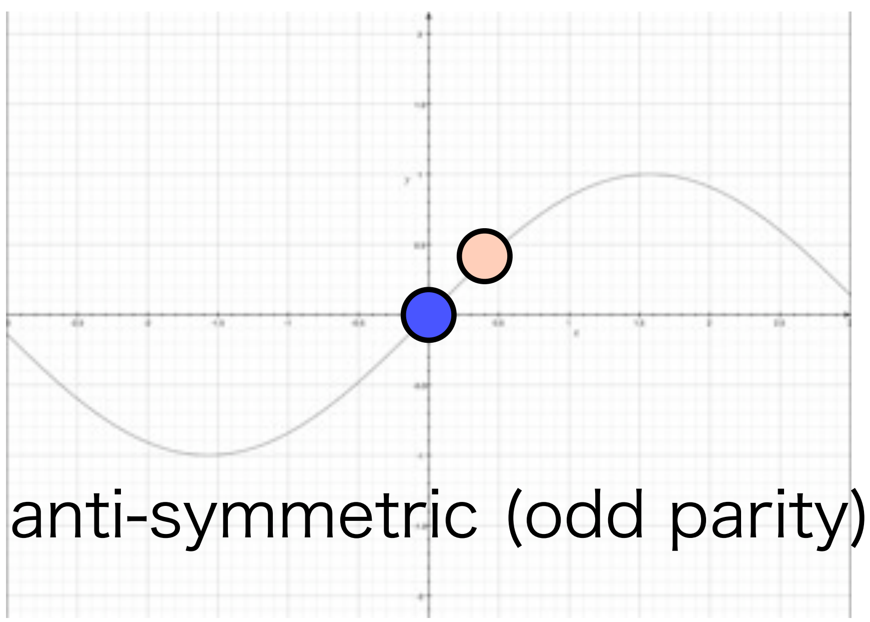
$$\boxed{E_n = \left(n - \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad n = 1, 2, 3, \cdots}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{c}{m}}$$

微分方程式：シュレディンガー方程式

シュレディンガー方程式 ⟶ 線形

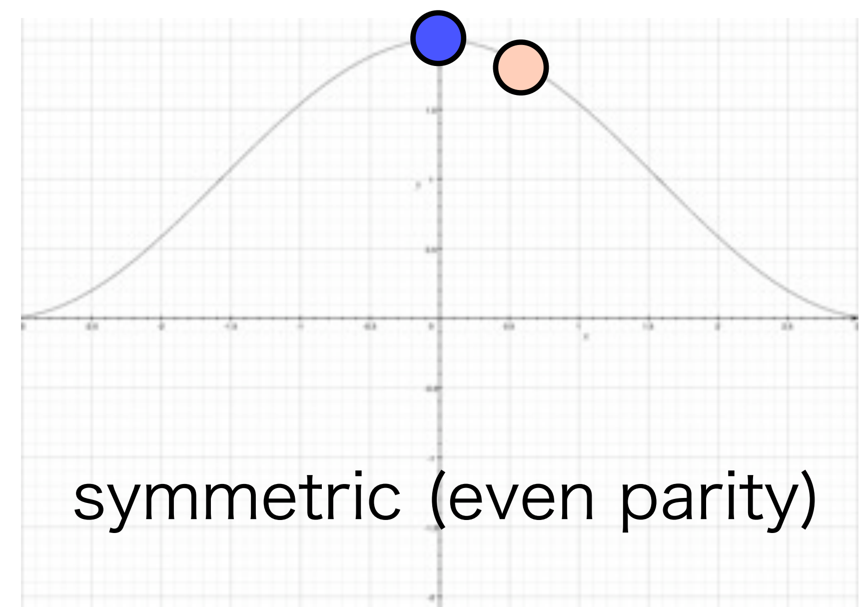
波動関数は定数倍の不定性



anti-symmetric (odd parity)

1st, 2nd pointの値

- $\Psi(0) = 0$
- $\Psi(0+\delta x) = 1$



symmetric (even parity)

1st, 2nd pointの値

- $\Psi(0) = 10$
- $\Psi(0+\delta x) = 9$

1st, 2nd pointの値はどのように設定しても問題なし
最後に規格化（正規化）すればよい

微分方程式：シュレディンガー方程式

シューティング法の計算式

$$\Psi(x+\delta x)=\left[\frac{2m}{\hbar^2}(\delta x)^2\left[V(x)-E\right]+2\right]\Psi(x)-\Psi(x-\delta x)$$

１番目、２番目の値を用いて３番目の値を求める式

Odd parityの場合に解いてみよう

$\Psi(0)=0$　　１番目の値

$\Psi(0+\delta x)=1$　　２番目の値

初期条件

エネルギーＥをいろいろ変えてみて、 $x\rightarrow\pm\infty$ で
波動関数がゼロに漸近するものが物理的に意味のあるＥ。

シュレディンガー方程式 ： 擬似コード

```
define  h_bar, m
define  delta_x, delta_E

  begin do-loop (from E=0 to E=limit)
      psi0 = 0
      psi1 = 1
    begin do-loop (from x=0 to effective_inf)
        calc psi2
        psi0 = psi1
        psi1 = psi2
    end do-loop
      print out ; E, psi2 (psi at inf)
  end do-loop
```

変数、定数の定義

エネルギーのスキャンループ

初期値を代入

座標のスキャンループ

３番目の点（psi2）を計算

波動関数の値を（次の点の計算のために）シフト

実効的な無限大における波動関数の値を出力

シュレディンガー方程式 ： プログラム例

```
Shooting method program

#define hbar 1.05459e-34    /* プランク定数         */
#define m 9.109534e-31      /* 真空中の電子の質量   */
#define e_0 1.602189e-19  /* 電気素量             */
main()
{
float   dE=1e-3*e_0;        /* エネルギーの増分; dE*/
float   dx=1e-10;               /*座標の有限差分; dx*/
float   E;                              /* the energy E */
float   psi0,psi1,psi2;         /* psi(x-dx), psi(x), and psi(x+dx) */
float   x;                              /* 座標*/

for(E=0;E<e_0;E+=dE)    /*エネルギーを0から変化させる*/
{
    psi0=0;psi1=1;                                  /*波動関数の初期値*/
    for(z=dx;x<100e-10;x+=dx)           /*波動関数を変化させる；初期値x=0+dx*/
   {
        psi2=(2*m*(dx/hbar)*(dx/hbar)*
                 (e_0*(x/100e-10)*(x/100e-10)-E)+2)*psi1-psi0; /*Shooting法でPsi2を求める*/
        psi0=psi1;      /*座標のシフト; */
        psi1=psi2;
   }
    printf("E=%fmeV psi(infty)=%f¥n",E/(1e-3*e_0),psi2);  /*結果の出力meV単位*/
}

}
```

1 meV

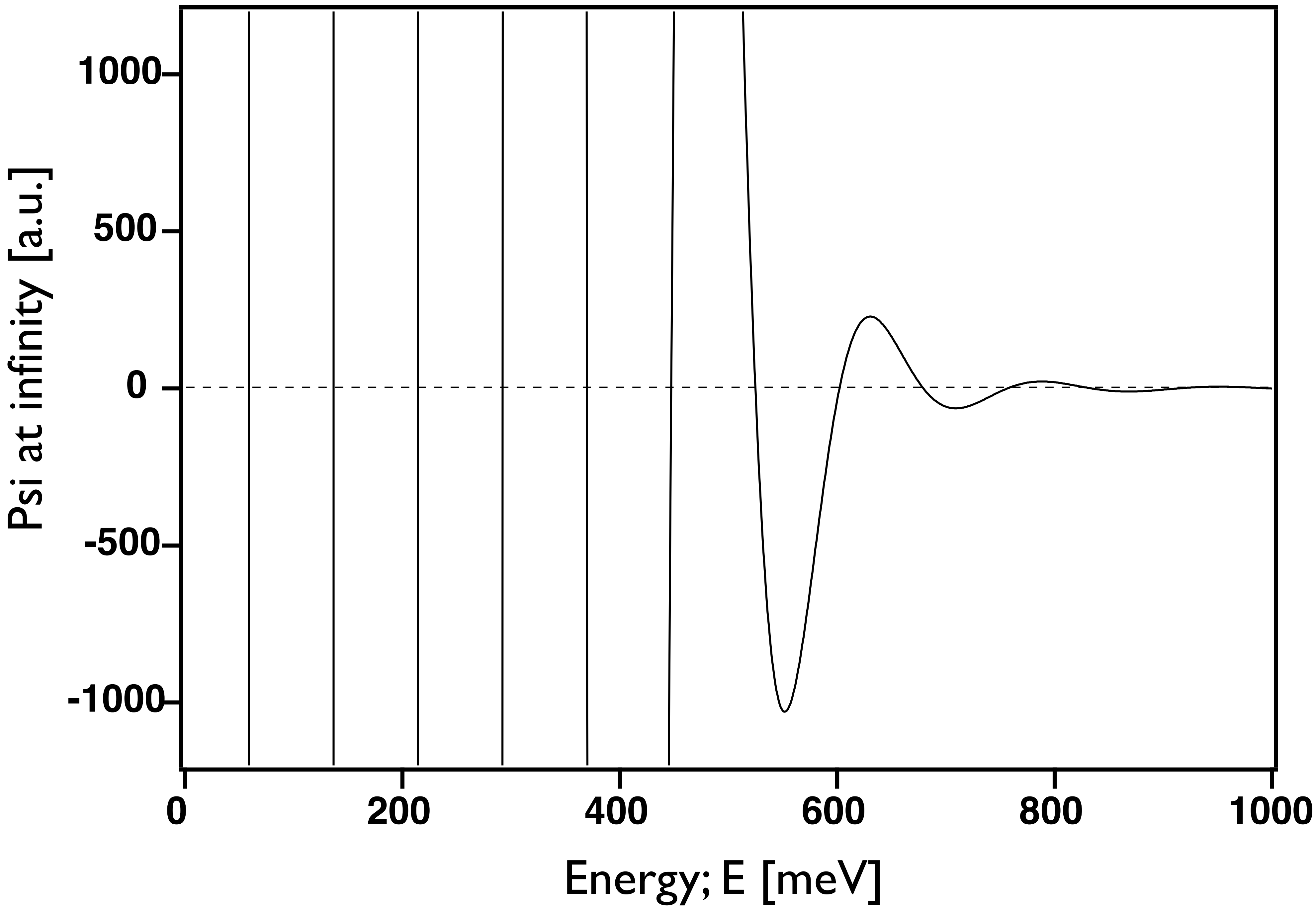
1 Å

エネルギースキャンの上限＝1 eV

座標スキャンの上限＝100 Å

$$V = \left(\frac{x}{100\,\text{Å}} \right)^2 \text{eV}$$

シュレディンガー方程式 ： 計算結果



Energy s.t. psi@infinity=0 [meV] : 58.5, 136.5, 214.5, 292.5, 369.5, 447.5, 524.5, 602.5, 679.5, 756.5

E_n/(n-1/2) [meV] : 39.0, 39.0, 39.0, 39.0, 38.9, 38.9, 38.9, 38.9, 38.8, 38.8

解析的には39.039